



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258843

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 B 43/00

(22) Přihlášeno 10 02 87

(21) PV 7864-86.R

(40) Zveřejněno 15 01 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

HELIS OTAKAR ing., ČESKÝ TĚŠÍN, HOLLEIN ARNOLD ing., LHOTKA,
JACH ZDENĚK ing. CSc., JAVORSKÝ BŘETISLAV, OSTRAVA, ŽERAVA PETR,
HAVÍŘOV, ŽYLA EMIL, ALBRECHTICE

(54) Způsob desaktivace pyroforických látek v zařízeních pro čištění
koksárenského plynu

Vynález řeší způsob účinné desaktivace pyroforických sirníků přítomných v zařízeních pro zpracování a čištění průmyslových plynů, zejména benzolových praček v hutních i důlních koksovnách v nichž se z koksárenského plynu vypírá benzol pracím olejem. Pračka se propařuje vodní parou o teplotě min. 200 °C a tlaku 0,2 až 2,0 MPa do té doby, až analýza par odcházejících z pračky a ochlazených na teplotu 25 až 35 °C vykáže složení:

kyslík	... min. 18 % obj.
vodík	... max. 0,1 % obj.
metan	... max. 0,1 % obj.
vyšší homology benzenu	... max. 20 mg.m ⁻³
oxid uhelnatý	... max. 0,1 % obj.
oxid uhličitý	... max. 0,1 % obj.
oxid siřičitý	... méně než 5 ppm

a teplota kteréhokoliv místa pračky 24 hodiny po skončeném propařování je menší než 28 °C. Popis vynálezu je doplněn jedním příkladem praktického provedení.

Vynález řeší způsob účinné deaktivace pyroforických sirníků přítomných v zařízeních pro zpracování a čištění průmyslových plynů, zejména benzolových praček v hutních i důlních koksovnách, v nichž se z koksárenského plynu vypírá benzol pracím olejem.

Koksárenský plyn zbavený dehtu a čpavku a ochlazený v koncových chladičích se přivádí do pracích věží, kde se z něj pracím olejem vypírají benzenové uhlovodíky. Tyto benzolové pračky jsou válcové nádoby o průměru okolo 5 a výšce asi 24 metry, které jsou rozděleny po výšce na několik pater, sekcí na nichž je uložena výpiň, dříve lísková, později Raschigovy, Bialeckého nebo Pall-kroužky nebo kovové spirály. Výplň má velký povrch na objemovou jednotku a zajišťuje dokonalý styk plynu s kapalinou a tím absorpci benzolu pracím olejem. Benzolové pračky jsou shora zkrápěny pracím olejem, plyn se přivádí do spodní části praček. Některé benzolové pračky mají navíc vnitřní recirkulaci pracího oleje a bývají obvykle propojeny v sérii za sebou v počtu dvou nebo tří praček. Účelem celé operace je v první fázi absorpce benzolu přítomného v plynu do pracího oleje a poté následná absorpce benzolu z nasyceného pracího oleje teplem a vodní parou. Při dlouhodobém provozování benzolových praček vzniká v důsledku koroze, polymerace a polykondenzace přítomných látek ke vzniku pevných či polotuhých úsad, které kladou zvýšený hydrodynamický odpor průchodu plynu. Vzroste-li tento odpor nad technologicky únosnou mez, je nutno přistoupit k odstranění a výměně náplně praček, protože propařování parou ani proplach horkým pracím olejem či čpavkovou vodou již není účinný. V provozní praxi to znamená, že pračka se musí zaslepit a propařuje se parou o tlaku 0,45 MPa a teplotě okolo 130 °C tak dlouho, až se odpaří veškeré těkavé podíly přítomné na výplni a stěnách pračky. Avšak i po více než šestiměsíčním propařování a následném otevření průlezu a vniknutí atmosférického kyslíku do vnitřního prostoru pračky dochází ke vzniku silné exotermické reakce v různých místech pračky a k tak silnému zahřátí, že se seškvařuje vnější nátěr pláště pračky. Proto se vzniklý otvor musí okamžitě uzavřít a znovu započít s propařováním, které trvá dalších několik měsíců. Výrobní ztráty rostou a náhradní provoz není možný, protože podle zkušeností vydrží pračky mnoho let a proto se nestavějí pro ně žádná rezervní zařízení.

Bezprostřední příčinou vzniku těchto exotermických reakcí je přítomnosti sirovodíku, vodní páry a kyslíku, které spolu s vyššími teplotami mají za následek koroze, namnoze i interkryystalické a to i u velmi ušlechtilých ocelí a ke vzniku pyroforických sirníků. Tyto sirníky mají submikroskopický rozměr obvykle v rozmezí 1 až 100 nm a jsou katalyticky aktivní, vznikají většinou reakcí kysličníků kovů se sirovodíkem nebo sirnými sloučeninami za přítomnosti vodní páry a kyslíku. Stoupne-li obsah kyslíku, například při otevření pračky, nad určitou mez, probíhá oxidace sirníků spontánně, je provázena velkým vývinem tepla a lokálními teplotami obvykle převyšujícími teploty vznícení přítomných hořlavých složek plynu nebo par. Nachází-li se výbušná směs plynu s kyslíkem v prostoru, kde jsou přítomny aktivní kovové sirníky, je velmi pravděpodobné, že během krátké doby nastane vznícení směsi a exploze. Vzhledem k tomu, že ani dlouhodobé propařování praček parou 0,45 MPa nezajišťuje deaktivaci pyroforických sirníků a je tedy neúčinné, byly vypracovány jiné návrhy postupů výměny náplně zatopením pračky vodou a postupného snižování její hladiny v nádobě pračky za současného vyjímání náplně po vrstvách za stálého kropení. Tato metoda je však spekulativní, protože tlak vodní náplně na dno a stěny korozi oslabené pračky by mohl vést k její destrukci. Alternativou je dosud nezkoušená metoda inertizací prostoru pračky plynným dusíkem, oxidem uhličitým nebo spalínami.

Uvedené problémy a nedostatky řeší způsob deaktivace pyroforických látek v zařízeních pro čištění koksárenského plynu, například v benzolových pračkách v nichž se provádí absorpce benzolu pracím olejem, propařováním vodní parou podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že pračka se propařuje vodní parou o teplotě min. 200 °C a tlaku 0,2 až 2,8 MPa do té doby, až analýza par odcházejících z pračky a ochlazených na teplotu 25 až 35 °C vykáže složení:

kyslík	... min. 18 % obj.
vodík	... max. 0,1 % obj.
metan	... max. 0,1 % obj.
vyšší homology benzenu	... max. 20 mg.m ⁻³

oxid uhelnatý	... max. 0,1 % obj.
oxid uhličitý	... max. 0,1 % obj.
oxid siřičitý	... méně než 5 ppm

a teplota kteréhokoliv místa pračky 24 hodiny po skončeném propařování je nižší než 28 °C.

Výhoda popsaného způsobu deaktivace pyroforických látek v benzolových pračkách ve srovnání se známými způsoby spočívá především ve velmi výrazném zkrácení intervalu této operace z více než sedmi měsíců na dobu sedmi týdnů. Kromě nejistých a riskantních výsledků dřívějších propařovacích metod splňuje tento způsob s absolutní zárukou bezpečnosti rychlý a dokonalý průběh deaktivace pyroforů, jakož i polymerizačního a polykondenzačního procesu, po němž lze bez dalšího rizika přistoupit k postupnému odstraňování staré výplně pračky.

Podstata způsobu podle vynálezu a sled jednotlivých operací při tomto způsobu prováděných dokumentuje následující praktický příklad.

Benzolová pračka se po 21 roku provozu odstavila vypuštěním pracovního oleje a všechny přírůdky plynu a oleje se uzavřely a vnitřní prostor pračky se tak odpojil od vnějšího prostředí. Otevřel se odtok kondenzátu a do pračky se vpustila pod tlakem 0,45 MPa pára o teplotě 130 °C a otevřel se vzdušník. Tato nízkotlaká pára uvolnila zbytky pracovního oleje, který je zpočátku ve velkém množství unášen s parním kondenzátem. Tato fáze propařování trvala 7 dnů a postačila k vyprázdnění pračky od pracovního oleje a poté se do paty benzolové pračky zavedla pára o teplotě 200 °C a tlaku 1,8 MPa. Výpary z benzolové pračky se vedly přes koncový chladič a po čtyřech týdnech propařování vysokotlakou parou měly následující složení:

kyslík:	19 % obj.
vodík:	1 % obj.
metan:	méně než 0,5 % obj.
benzen:	19 mg.m ⁻³
naftalen:	42 mg.m ⁻³
vyšší homology benzenu:	420 mg.m ⁻³
oxid uhelnatý:	méně než 0,1 % obj.
oxid uhličitý:	méně než 0,1 % obj.
oxid siřičitý:	2 ppm
nejvyšší teplota v prac. prostoru	
benz. pračky:	28 °C

Po dalším týdnu propařování vysokotlakou parou vykazovaly výpary z pračky toto složení:

kyslík:	20,8 % obj.
vodík:	méně než 0,2 % obj.
metan:	méně než 0,2 % obj.
oxid uhelnatý:	méně než 0,1 % obj.
oxid uhličitý:	méně než 0,1 % obj.
oxid siřičitý:	0
benzen:	méně než 10 mg.m ⁻³
naftalen:	24 mg.m ⁻³
vyšší homology benzenu:	310 mg.m ⁻³
nejvyšší teplota v prac. prostoru	
benz. pračky:	26 °C

Za další týden, tedy šest týdnů po zavedení páry do benzolové pračky mělo její ovzduší toto složení:

kyslík:	20,0 % obj.
vodík:	méně než 0,2 % obj.

metan:	méně než 0,2 % obj.
oxid uhelnatý:	méně než 0,1 % obj.
oxid uhličitý:	méně než 0,1 % obj.
oxid siřičitý:	0
benzen:	méně než 10 mg.m ⁻³
naftalen:	9,5 mg.m ⁻³
vyšší homology benzenu:	85 mg.m ⁻³
nejvyšší teplota v prac. prostoru	
benz. pračky:	27 °C

Za sedm týdnů po zavedení páry do benzolové pračky klesla koncentrace vyšších homologů pod 20 mg.m⁻³, ostatní složky ovzduší pračky zůstaly nezměněny. Za tohoto stavu a složení atmosféry v pračce se přívod páry zastavil a překročilo se k vychlazení pračky otevřením vzdušníku a horního průlezu ve víku pračky. Protože obsah oxidu siřičitého byl stále pod 5 ppm a teplota uvnitř pračky nebyla vyšší než 28 °C, přistoupilo se k odvíkování bočních průlezů nejvyššího patra a k vyhrabávání náplně pračky přičemž se průběžně kontrolovala teplota uvnitř pračky a obsah výše uvedených složek.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob deaktivace pyroforických látek v zařízeních pro čištění koksárenského plynu, například v benzolových pračkách v nichž se provádí absorpce benzolu pracím olejem, propařováním vodní parou, vyznačený tím, že pračka se propařuje vodní parou o teplotě min. 200 °C a tlaku 0,2 až 2,0 MPa do té doby, až analýza par odcházejících z pračky a ochlazených na teplotu 25 až 35 °C vykáže složení:

kyslík	... min. 18 % obj.
vodík	... max. 0,1 % obj.
metan	... max. 0,1 % obj.
vyšší homology benzenu	... max. 20 mg.m ⁻³
oxid uhelnatý	... max. 0,1 % obj.
oxid uhličitý	... max. 0,1 % obj.
oxid siřičitý	... méně než 5 ppm

a teplota kteréhokoliv místa pračky 24 hodiny po skončeném propařování je menší než 28 °C.